

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/06126

C07C 67/54, 69/716

A1

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

20. Februar 1997 (20.02.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/03290

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. Juli 1996 (26.07.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 29 239.1

9. August 1995 (09.08.95)

DE | Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU,

IL, IP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,

RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ACHHAMMER, Günther [DE/DE]; Kirchplatz 17, D-68309 Mannheim (DE). RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Strasse 10, D-67157 Wachenheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).
- (54) Title: PROCESS FOR THE CONTINUOUS PREPARATION OF PURE 5-FORMYL VALERIC ACID ESTERS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN REINDARSTELLUNG VON 5-FORMYLVALERIANSÄUREESTERN

(57) Abstract

The production of 5-formyl valeric acid ester with a yield of not less than 90 % by the distillation of a mixture of 5-formyl valeric acid ester and either 3 or 4-formyl valeric acid ester or a mixture of 3 and 4-formyl valeric acid esters, in which the ester radicals of the formyl valeric acid esters are identical, by separating the 3 or 4-formyl valeric acid esters of their mixtures from the 5-formyl valeric acid ester at a pressure between 2 and 100 mbar and a temperature not exceeding 150 °C (measured as the column well temperature) in a distillation column, and using the corresponding ethyl or ethyl ester as the esters, and in which the purity of the 5-formyl valeric ester is no lower than 98 % and 4-formyl valeric acid ester is present as an impurity in a quantity of no more than 100 ppm.

(57) Zusammenfassung

Herstellung von 5-Formylvaleriansäureester in einer Ausbeute von nicht kleiner als 90 % durch Destillation eines Formylvaleriansäureestergemisches aus 5-Formylvaleriansäureester und entweder 3- oder 4-Formylvaleriansäureester oder einem Gemisch aus 3- und 4-Formylvaleriansäureester, wobei die Esterreste der jeweiligen Formylvaleriansäureester identisch sind, indem man die 3- oder 4-Formylvaleriansäureester oder deren Gemische bei einem Druck im Bereich von 2 bis 100 mbar und einer Temperatur von nicht über 150 °C (gemessen als Kolonnensumpstemperatur) in einer Destillationskolonne vom 5-Formylvaleriansäureester abtrennt, und als Ester die entsprechenden Methyl- oder Ethylester einsetzt, und wobei die Reinheit des 5-Formylvaleriansäureesters nicht kleiner als 98 % beträgt und als Verunreinigung 4-Formylvaleriansäureester in einer Menge von nicht größer als 100 ppm vorhanden ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
ΑŪ	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Nenseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP		RO	Rumānien
BR	Brasilien	KE	Japan	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kenya	SD	Sudan
CA		KP	Kirgisistan	SE	Schweden
	Kanada		Demokratische Volksrepublik Korea		
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	u	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur kontinuierlichen Reindarstellung von 5-Formylvaleriansäureestern

5 Beschreibung

tracht.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 5-Formylvaleriansäureester in einer Ausbeute von nicht kleiner als 90 % durch Destillation eines Formylvaleriansäure10 estergemisches aus 5-Formylvaleriansäureester und entweder 3oder 4- Formylvaleriansäureester oder einem Gemisch aus 3- und 4-Formylvaleriansäureestern, wobei die Esterreste der jeweiligen Formylvaleriansäureester identisch sind.

- 15 5-Formylvaleriansäureester ("5-FVSE") sind wichtige Zwischen-produkte bei der Herstellung von Adipinsäure und Caprolactam, mithin für die Herstellung von Polyamid-6,6 und Polycaprolactam. Man erhält 5-FVSE in der Regel durch Hydroformylierung von 4-Pentensäureestern im Gemisch mit den isomeren 3- und 4-Formyl-valeriansäureestern. 4-Pentensäureester wiederum sind im allgemeinen durch Isomerisierung von 3-Pentensäureestern zugänglich,
- meinen durch Isomerisierung von 3-Pentensäureestern zugänglich, die ihrereseits durch Carbonylierung von Butadien zugänglich sind. Für die Herstellung von Adipinsäure und Caprolactam aus 5-FVSE ist entscheidend, daß das 5-FVSE in hoher Reinheit vor-
- 25 liegt. Insbesondere stören Anteile an den entsprechenden isomeren Verbindungen, besonders 4-Formylvaleriansäureester (4-FVSE), bei der Herstellung von Caprolactam über die 6-Aminocapronsäureester, da nach bisherigen Beobachtungen die Kennzahlen für das Caprolactam wie die UV-Kennzahl sowie die Fadenqualität, beispiels-
- 30 weise ausgedrückt durch die Fadenlänge, von Polycaprolactam verschlechtert werden, wenn die 5-FVSE keine ausreichende Reinheit aufweisen.

Die Differenzen der Siedepunkte der isomeren Formylvaleriansäure35 ester unter Normaldruck liegen für die C₁-C₂-Alkylester im Bereich
von 2 bis 5°C. So beträgt die Siedepunktsdifferenz beispielsweise
bei den entsprechenden Formylvaleriansäuremethylestern (5-FVSE:
221,2°C; 4-FVSE: 223,6°C) nur 2,4°C. Somit kommt eine destillative
Abtrennung des 5-FVSE von seinen isomeren 3- und 4-Formylvale40 riansäureestern unter Normaldruck großtechnisch nicht in Be-

Hat die Siedepunktsdifferenz von zwei vorgegebenen homologen oder isomeren Verbindungen bei einem Druck pl den Wert sdl, und sei 45 die Siedepunktsdifferenz der gleichen zu betrachtenden Verbindungen bei einem Druck p2, wobei p2 < pl sei, sd2, dann gilt sd2 < sdl (siehe R.H.Perry, D.Green, Perry's Chemical Engi-

2

neers Handbook, 6th Ed., 1984, Chapter 13, p. 17, Fig. 13-14). Somit kommt eine Destillation unter vermindertem Druck ebenfalls nicht in Betracht, da die Siedepunktsdifferenzen mit kleiner werdendem Druck auch kleiner werden.

In der EP-B 295 551 wird im angegebenen Beispiel unter b) ein Formylvaleriansäureestergemisch durch fraktionierende Destillation ohne Angabe von Versuchsparametern wie Druck und Temperatur aufgetrennt. Angaben über den Gehalt an 4-Formylvaleriansäure-10 ester in der 5-FVSE-Fraktion fehlen, doch kann vermutet werden, daß er deutlich größer als 100 ppm (bezogen auf die Menge an 5-FVSE) war: bei der fraktionierten Destillation in Schritt b) des in der EP-B 295551 angegebenen Beispiels fielen über 3 Gew.-% (10 g) eines Rückstandes an. Ein so hoher Anteil an Rückstand 15 kann nur mit der thermischen Zersetzung der Formylvaleriansäureester bei der Destillation erklärt werden. Dies wiederum läßt den Schluß zu, daß bei relativ hohen Temperaturen destilliert wurde und letztlich bei Normaldruck oder nur wenig vermindertem Druck. Unter solchen Bedingungen lassen sich die Formylvaleriansäure-20 ester wegen der geringen Siedepunktsdifferenz wie oben gezeigt wurde nur schlecht trennen. Somit enthielt die 5-FVSE-Fraktion mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit deutliche Anteile, d.h. größer als 100 ppm, an den isomeren Formylvaleriansäureestern, insbesondere des 4-Formylvaleriansäureesters, da 25 dieser in der Regel in größeren Mengen als die entsprechende in 3-Stellung substituierte Verbindung vorliegt. Als weiteres Indiz für die schlechte Trennung der isomeren Verbindungen dient die Zusammensetzung der zweiten Fraktion: hier wurden 2 Gew.-% 5-, 70 Gew.-% 4- und 28 Gew.-% 3-Formylvaleriansäuremethylester erhal-30 ten.

Weitere Nachteile der in der EP-B 295 551 beschriebenen fraktionierten Destillation der Formylvaleriansäureester sind der Verlust an Wertprodukt, 5-FVSE (2 Gew.-% in der zweiten Fraktion), 35 sowie die Bildung eines Rückstandes.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur effektiven und effizienten Abtrennung von 5-FVSE aus einem Gemisch mit seinen isomeren 3- und 4-Formyl-40 valeriansäureestern in einer Reinheit von größer als 98% und einem Gehalt an 4-Formylvaleriansäureester nicht größer als 100 ppm (bezogen auf die Menge an 5-FVSE). Des weiteren sollte auch ein Verfahren zur Verfügung gestellt werden, das es gestattet, den 5-FVSE aus dem bei der Hydroformylierung von 4-Pentensäure-45 ester erhaltenen Reaktionsgemisch in der oben genannten Reinheit

3

zu isolieren. Ferner sollte die Ausbeute an 5-FVSE nicht kleiner als 90 % betragen.

Demgemäß wurde ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 5 5-Formylvaleriansäureester in einer Ausbeute von nicht kleiner als 90 % durch Destillation eines Formylvaleriansäureestergemisches aus 5-Formylvaleriansäureester und entweder 3- oder 4-Formylvaleriansäureester oder einem Gemisch aus 3- und 4-Formylvaleriansäureestern, wobei die Esterreste der jeweiligen 10 Formylvaleriansäureester identisch sind, gefunden, indem man die 3- oder 4-Formylvaleriansäureester oder deren Gemische bei einem Druck im Bereiche von 2 bis 100 mbar und einer Temperatur von nicht über 150°C (gemessen als Kolonnensumpftemperatur) in einer Destillationskolonne vom 5-Formylvaleriansäureester abtrennt, und 15 als Ester die entsprechenden Methyl- oder Ethylester einsetzt, und wobei die Reinheit des 5-Formylvaleriansäureesters nicht kleiner als 98 % beträgt und als Verunreinigung 4-Formylvaleriansäureester in einer Menge von nicht größer als 100 ppm vorhanden ist.

20

In Anbetracht dessen, daß der weiter oben genannte Stand der Technik und das allgemeinen Fachwissen eine destillative Trennung, insbesondere unter vermindertem Druck, nicht nur nicht nahelegen, sondern von einem solchen Verfahren wegzeigen, war es überraschend, daß bei der Suche nach einer Lösung des vorliegenden Problems gefunden wurde, daß bei-einer Druckverminderung die Siedepunktsdifferenzen der isomeren Formylvaleriansäureester, insbesondere der C1-C2-Alkyl-Verbindungen, nicht kleiner, sondern größer werden.

30

Des weiteren wurde ein Verfahren gefunden, wobei man anstelle des Formylvaleriansäureestergemisches ein Gemisch, erhältlich aus dem Austrag einer Hydroformylierung von 4-Pentensäureester oder einem Gemisch von 2-, 3- und/oder 4-Pentensäureestern, bestehend aus

35

- (a) einem Formylvaleriansäureestergemisch,
- (b) den oder dem eingesetzten Pentensäureester(n),
- (c) Valeriansäureester,
- (d) Hochsiedern und
- 40 (e) Leichtsiedern

einsetzt und

(1) zunächst Leichtsieder, den oder die Pentensäureester und Valeriansäureester bei einem Druck im Bereich von 10 bis 300 mbar und Sumpftemperaturen im Bereich von nicht größer als 150°C destillativ in einer ersten Destillationskolonne (Leichtsiederkolonne) über Kopf abtrennt,

- (2) den verbleibenden Sumpf einer weiteren Destillationskolonne (Isomerenkolonne) zuführt und bei einem Druck im Bereich von 2 bis 100 mbar und Sumpftemperaturen im Bereich von nicht größer als 150°C über Kopf 3- und/oder 4-Formylvaleriansäureester abtrennt und
- (3) den verbleibenden Sumpf einer weiteren Destillationskolonne (Reinkolonne) zuführt und bei einem Druck im Bereich von 1 bis 20 mbar und Sumpftemperaturen im Bereich von nicht größer als 150°C über Kopf 5-Formylvaleriansäureester abtrennt.

Formylvaleriansäureestergemische, bestehend aus 5-Formylvaleriansäureester und entweder 3- oder 4- Formylvaleriansäureester oder einem Gemisch aus 3- und 4-Formylvaleriansäureestern, wobei die Esterreste der jeweiligen Formylvaleriansäureester identisch 20 sind, erhält man in der Regel durch katalytische Hydroformylierung des entsprechenden 4-Pentensäureesters oder des entsprechenden 3-Pentensäureesters, der in einem ersten Reaktionsschritt zu 2- und 4-Pentensäureester isomerisiert wird, so daß ein Gemisch aus 2-, 3- und 4-Pentensäureester vorliegt, und wobei in einem nachfolgenden Reaktionsschritt der 4-Pentensäureester mit hoher Regioselektivität endständig hydroformyliert wird.

Alternativ kann die Isomerisierung auch als ein separater, der Hydroformylierung vorgelagerter Verfahrensschritt ausgeführt 30 werden, wobei der im Gleichgewicht nur in geringer Konzentration vorliegende 4-Pentenester destillativ zumindest angereichert werden muß. Die Hydroformylierung von Pentensäureestern zu 5-Formylvaleriansäureestern erfordert im allgemeinen als Katalysator eine Metallverbindung der VIII. Nebengruppe, die unter Synthesebedingungen zur Bildung von Metallcarbonylkomplexen befähigt ist. Bevorzugt werden Cobalt- oder Rhodiumverbindungen, die durch Liganden wie Phosphine oder Phosphite modifiziert sein können. Abhängig von der Zusammensetzung der Pentenesterisomeren haben sich folgende, bevorzugte Verfahren bewährt:

Cobaltkatalysatoren

5

10

40

Cobaltverbindungen, d.h. Cobaltcarbonyle oder Vorstufen, die unter Reaktionsbedingungen in Cobaltcarbonyle überführt werden 45 können, vermögen üblicherweise Pentenester, auch Isomerenmischungen mit 2- und 3-Pentenestern (PSE), bei Umsätzen < 70 % mit rund 95 % Selektivität in Formylvalerianester zu überführen,

5

wobei der n-Anteil gemäß der EP-B 295 554 bis zu 70 % betragen kann. Höhere Umsätze sind ebenfalls möglich, führen aber nach bisherigen Beobachtungen wegen verstärkter Nebenproduktbildung zu Selektivitätsverlusten.

5

2. Rhodium/Triphenylphosphinkatalysatoren

Mit diesen Katalysatoren kann gemäß der EP-B 125 567 von den Pentenesterisomeren ausschließlich 4-Pentensäureester in 5-Formyl-

- 10 valeriansäureester überführt werden. Bei Oxierung von Pentenestergemischen reagierten entsprechend nur die 4-Pentenester, es werden folgende Schritte ausgeführt:
- a) die Isomerisierung des 3-PSE zu Mischungen isomerer PSE und die destillative Anreicherung von 4-PSE auf etwa 95 % (detailliert in der EP-B 125 567 beschrieben),
- b) die selektive Hydroformylierung des 4-PSE zu überwiegend 5-FVSE (eingesetzt wird der Hydroformylierungskatalysator Rhodium/ $P(C_6H_5)_3$), und die
 - c) destillative Abtrennung der Formylvalerianester und Rückführung der PSE in Schritt a).
- 25 3. Die WO 94/26688 beschreibt wasserlösliche Rhodium/Phosphinkatalysatoren

Mit diesen Katalysatoren kann ebenfalls von den Pentenesterisomeren ausschließlich 4-Pentensäureester in 5-Formylvaleriansäure30 ester überführt werden. Bei Oxierung von Pentenestergemischen reagiert entsprechend nur 4-Pentenester. Das Verfahren besteht aus den gleichen drei Schritten wie unter 2. genannt:

- a) Isomerisierung des 3-PSE zu Mischungen isomerer PSE;
 35 destillative Anreicherung von 4-PSE,
 - b) Selektive Hydroformylierung des 4-PSE zu überwiegend 5-FVSE; (bevorzugt wird der wasserlösliche Hydroformylierungskatalysator Rhodium/ $P(m-C_6H_4SO_3Na)_3$),

40

- c) destillative Abtrennung der Formylvalerianester und Rückführung der PSE in Schritt a).
- 4 Die EP-A 556 681 beschreibt Rhodium/Chelatphosphitkata-45 lysatoren

6

Besonders vorteilhaft gelingt die Hydroformylierung von Pentenestern zu 5-Formylvalerianestern mittels Rh/Chelatphosphitkatalysatoren. Werden interne Pentenester eingesetzt, erfolgt üblicherweise im gleichen Verfahrensschritt vor der eigentlichen Hydroformylierung die Isomerisierung der Pentenester. Wegen der im Vergleich zu den übrigen Isomeren wesentlich höheren Reaktivität des 4-PSE, wird dieser bei weitem bevorzugt hydroformyliert, so daß man selektiv 5-FVSE erhält. In Beispielen belegt wird der

Einsatz von 4-, 3- und 2-PSE sowie eine Mischung aus 3- und 10 4-PSE. Es wird eine Regioselektivität zu 5-Formylvalerianester von bis zu 94 % (Einsatz cis/trans-3-Pentenester) erhalten.

Geeignete Pentensäureester leiten sich von Alkanolen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkanolen mit 5 bis 8 Kohlenstoff15 atomen ab. Besonders bevorzugt sind Pentensäure-C₁-C₁₂-alkylester, insbesondere Pentensäure-C₁-C₄-alkylester, z.B. Pentensäuremethylester. Geeignete Verbindungen sind z.B. 4-Pentensäureester, 3-Pentensäureester und 2-Pentensäureester einzeln oder Gemische derselben. Beispielsweise seien genannt Methyl-, Ethyl-, Propyl-, 20 Isopropyl-, Butyl-, Hexyl-, Nonyl-, Dodecyl-, Cyclopentyl- oder Cyclohexylester der 2-, 3- oder 4-Pentensäure, besonders bevorzugt die Methyl- und Ethylester.

Erfindungsgemäß destilliert man ein Formylvaleriansäureester25 gemisch aus 5-Formylvaleriansäureester und entweder 3- oder
4-Formylvaleriansäureester oder, bevorzugt, ein Gemisch aus 3und 4-Formylvaleriansäureestern, wobei die Esterreste der jeweiligen Formylvaleriansäureester identisch sind, und trennt dabei
die 3- oder 4-Formylvaleriansäureester oder deren Gemische bei
30 einem Druck im Bereich von 2 bis 100, insbesondere von 5 bis 50
mbar und einer Temperatur von nicht über 150°C, bevorzugt im Bereich von 100 bis 130°C (gemessen als Kolonnensumpftemperatur) in
einer Destillationskolonne vom 5-Formylvaleriansäureester ab.
Erfindungsgemäß setzt man Methyl- oder Ethylester ein.

35

Ein bevorzugtes einzusetzendes Gemisch hat folgende Zusammensetzung:

40 von 60 bis 98, insbesondere von 80 bis 96 Gew.-% 5-Formyl-valeriansäuremethylester,

von 1 bis 20, insbesondere von 2 bis 10 Gew.-% 4-Formylvaleriansäuremethylester,

7

von 1 bis 20, insbesondere von 2 bis 10 Gew.-% 3-Formylvaleriansäuremethylester und

von 0 bis 2, insbesondere von 0 bis 1 Gew.-% Hochsieder.

5

Der im Sumpf zurückbleibende 5-FVSE weist erfindungsgemäß eine Reinheit von nicht kleiner als 98%, bevorzugt von nicht kleiner als 98,5% auf, und besitzt den 4-Formylvaleriansäureester in einer Menge von kleiner als 100, insbesondere kleiner als 80 ppm 10 als Verunreinigung.

Als Destillationsvorrichtung verwendet man üblicherweise eine Destillationskolonne, bevorzugt eine Packungskolonne mit einer theoretischen Bodenzahl von mindestens 30, insbesondere zwischen 35 und 50. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform verwendet man eine Packungskolonne, in der das Packungsmaterial eine geordnete Struktur aufweist. Solche Packungsmaterialien sind im Handel erhältlich, beispielsweise von der Fa. Sulzer mit der Bezeichnung DX oder DY.

20

45

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man anstelle des Formylvaleriansäureestergemisches ein Gemisch, erhältlich aus dem Austrag einer Hydroformylierung von 4-Pentensäureester oder einem Gemisch von isomeren 2-, 3- und/oder 4-Pentensäureestern,

25 bestehend aus

- (a) einem Formylvaleriansäureestergemisch,
- (b) den oder dem eingesetzten Pentensäureester(n),
- (c) Valeriansäureester,
- 30 (d) Hochsiedern und
 - (e) Leichtsiedern
 - ein und
- (1) trennt zunächst Leichtsieder, den oder die Pentensäureester und Valeriansäureester bei einem Druck im Bereich von 10 bis 300, bevorzugt 20 bis 100 mbar (gemessen als Kolonnenkopfdruck) und Sumpftemperaturen im Bereich von nicht größer als 150°C, insbesondere im Bereich von 100 bis 130°C, destillativ in einer ersten Destillationskolonne (Leichtsiederkolonne) über Kopf ab,
 - (2) führt dann den verbleibenden Sumpf einer weiteren Destillationskolonne (Isomerenkolonne) zu und trennt bei einem Druck im Bereich von 2 bis 100, insbesondere von 5 bis 50 mbar (gemessen als Kolonnenkopfdruck) und Sumpftemperaturen im Bereich von nicht größer als 150°C, insbesondere im Bereich von 100 bis 130°C über Kopf 3- und/oder 4- Formylvaleriansäureester ab, und

5

(3) führt anschließend den verbleibenden Sumpf einer weiteren Destillationskolonne (Reinkolonne) zu und trennt bei einem Druck im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 1 bis 10 mbar (gemessen als Kolonnenkopfdruck) und Sumpftemperaturen im Bereich von nicht größer als 150°C, insbesondere im Bereich von 100 bis 130°C, über Kopf 5-Formylvaleriansäureester ab.

Als Leichtsieder werden alle "leichter" als die Formylvaleriansäureester siedenden Verbindungen bezeichnet, d.h. solche mit 10 einem niedrigeren Siedepunkt. Entsprechend umfaßt der Begriff Hochsieder alle diejenigen Verbindungen, die einen höheren Siedepunkt als 5-FVSE aufweisen.

Nach dem erfindungsgemäß bevorzugten Verfahren erhält man 5-FVSE 15 in einer Reinheit von mindestens 98%, bevorzugt größer als 98,5 % und einer Menge an 4-Formylvaleriansäureester als Verunreinigung von nicht größer als 100, insbesondere nicht größer als 80 ppm, bezogen auf die Menge an 5-FVSE.

- 20 Im Falle, daß das Formylvaleriansäureestergemisch mittels homogener Rhodium-Katalyse hergestellt wird, und sich der Katalysator somit nach der Hydroformylierung noch im Reaktionsgemisch befindet, empfiehlt sich eine Abtrennung des Katalysators vor der oben genannten ersten Destillationsstufe, indem man bevorzugt den Hy-
- 25 droformylierungsaustrag bei einer Temperatur von bevorzugt nicht größer als 120°C und einem Druck von-im allgemeinen nicht größer als 30 mbar destilliert, und dann wie oben beschrieben weiterverfährt.
- 30 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft die Ausführung der oben beschriebenen Verfahrensschritte in Gegenwart von möglichst wenig Sauerstoff, bevorzugt unter Sauerstoffausschluß.

Hierzu kann man Destillationsvorrichtungen einsetzen, die an den 35 Kontaktstellen, an denen die einzelnen miteinander zu verbindenden Teile zusammenstoßen, verschweißt sind. Desgleichen kann man bei Verwendung von Flanschverbindungen ein Eindringen von Luftsauerstoff von außen in die Vorrichtung durch Anlegen von entsprechenden Schutzgashüllen um die Flansche verhindern oder mini-40 mieren.

Für die praktische Durchführung kann ein gewisser Sauerstoffanteil akzeptiert werden, wobei sich in der Regel der O₂-Gehalt/ Stunde nach dem gewünschten Zersetzungsgrad von 5-FVSE und 45 der Dauer der Destillation richtet. Als Anhaltspunkt kann die

empirisch gefundene Gleichung I

9

% Zersetzung 5-FVSE = $(3,96\cdot10^{-4} \cdot a + 1,8) \cdot t$ I

wobei $a = O_2$ -Gehalt in ppm/h und t = Zeit in h

5 bedeuten, für 130°C und 0 < t < 5 h

herangezogen werden. Sollte z.B. die Zersetzung von 5-FVSE nicht größer als 5 % während 2 1/2 h betragen, so könnte ein O_2 -Gehalt von nicht größer als 505 ppm/h zugelassen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil gegenüber Verfahren aus dem Stand der Technik, daß 5-FVSE großtechnisch in hoher Reinheit und mit einem für die spätere Weiterverarbeitung, insbesondere zur Herstellung von Polycaprolactamfäden, vernachlässigbaren Gehalt an 4-Formylvaleriansäureester zur Verfügung

Beispiele

gestellt werden kann.

20 Bei sämtlichen Beispielen bezieht sich der Ausdruck "Ester" immer auf den Methylester.

Beispiel 1

- 25 120 kg eines Hydroformylierungsaustrags, dessen Zusammensetzung in der untenstehenden Tabelle wiedergegeben ist, wurde destillativ aufgearbeitet. Die Leichtsieder wurden in einer Pakkungskolonne (Sulzer CY, 10 theoret. Böden) bei einem Kolonnenkopfdruck von 40 mbar und einer Sumpftemperatur von 113°C abge-
- 30 trennt, die Isomerentrennung erfolgte in einer Packungskolonne (Sulzer DX, 40 theoret. Böden) bei einem Kolonnenkopfdruck von 12 mbar und einer Sumpftemperatur von 112,5°C, die gebildeten Hochsieder wurden in einem Dünnschichtverdampfer mit aufgesetzter Packungskolonne (Sulzer CY, 20 theoret. Böden) bei einem Kolon-
- 35 nenkopfdruck von 4 mbar und einer Sumpftemperatur von 130°C als Sumpfprodukt vom 5-FVSE abgetrennt. Es resultierte eine 5-FVSE-Gesamtausbeute von 94 % (67,7 kg) bezogen auf die 5-FVSE-Menge im Zulauf zur Aufarbeitung. Die 5-FVSE-Reinheit betrug 98,5 %. Der 4-FVSE-Gehalt lag bei 80 ppm (bez. auf 5-FVSE). Die Ausbeute an 40 3-/4-FVSE Isomerengemisch betrug 99 % (11,8 kg).

Die Zersetzung von 5-FVSE durch Sauerstoff war im durchgeführten

Versuch nicht größer als 6 % (Gesamtausbeute: 94 %). Nach der empirisch ermittelten Gleichung I ergibt sich für eine

45 Destillations dauer von t = 3 h eine maximale O_2 -Konzentration von 510 ppm O_2/h .

10

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde der Kolonnenkopfdruck in der Isomerentrennkolonne auf 20 mbar erhöht, wobei die Sumpf-5 temperatur 132°C betrug. Die 5-FVSE-Gesamtausbeute sank auf 92 % der zugeführten 5-FVSE-Menge. Die Reinheit des 5-FVSE betrug 98,5 %, der Gehalt an 4-FVSE 80 ppm (bez. auf 5-FVSE).

Vergleichsbeispiel 1

10

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde der Kolonnenkopfdruck der Hochsiederabtrennung auf 8 mbar erhöht. Die erforderliche Sumpftemperatur betrug 158°C. Die 5-FVSE-Gesamtausbeute sank auf 89 % der zugeführten 5-FVSE-Menge.

15

Vergleichsbeispiel 2

100 g 5-FVSE wurden mit 7 mg Sauerstoff pro g FVSE und Stunde bei einer Temperatur von 130°C über einen Zeitraum von 3 h erhitzt. Es 20 zersetzten sich dabei 20 Gew.-% des eingesetzten 5-FVSE.

Vergleichsbeispiel 2 wurde bei unterschiedlichen Verweilzeiten und einem Sauerstoffgehalt von kleiner als 10 ppm (bezogen auf 5-FVSE) wiederholt:

25 nach 1 h Verweilzeit waren 1 Gew.-% des 5-FVSE zersetzt, nach 3 h Verweilzeit waren 4 Gew.-% des 5-FVSE zersetzt, und nach 7 h Verweilzeit waren 8,5 Gew.-% des 5-FVSE zersetzt.

Herstellung des Hydroformylierungsaustrags

30

637 kg eines Gemisches aus

0,2 Gew.-% 2-cis-Pentensäuremethylester,

71, 5 Gew. -% 3-cis-Pentensäuremethylester,

23,8 Gew.-% 3-trans-Pentensäuremethylester,

- 35 0,85 Gew.-% 2-trans-Pentensäuremethylester, und
 3 Gew.-% β-Picolin sowie ca. 0,6 Gew.-% nicht identifizierte Verunreinigungen wurden in Gegenwart eines handelsüblichen Rhodiumkatalysators (Rh-Gehalt: 120 ppm, bezogen auf das Gemisch) bei
 einem Druck von 4 bar und einer Temperatur von 100°C in einer
- 40 Zweikesselkaskade bei einer Verweilzeit von 5 h einer Synthesegasatmosphäre (CO/H₂-Vol.-Verhältnis 1:1) ausgesetzt. Nach dem Abkühlen und Entspannen auf Umgebungsdruck wurde der erhaltene Hydroformylierungsaustrag in den entsprechenden Beispielen eingesetzt. Die Zusammensetzung des Austrags ergibt sich aus unten-
- 45 stehender Tabelle.

WO 97/06126

PCT/EP96/03290

Tabelle:

Zusammensetzung des Hydroformylierungsaustrags

5	Verbindung	Gehalt im Zulauf (in Gew%)
J	Leichtsiederanteil	2,96
	PSE	26,83
	3-FVSE	4,66
	4-FVSE	5,27
10	5-FVSE	60,04
	Hochsiederanteil	0,22

12

Patentansprüche

Verfahren zur Herstellung von 5-Formylvaleriansäureestern in einer Ausbeute von nicht kleiner als 90 % durch Destillation 5 eines Formylvaleriansäureestergemisches aus 5-Formylvaleriansäureester und entweder 3- oder 4-Formylvaleriansäureester oder einem Gemisch aus 3- und 4-Formylvaleriansäureestern, wobei die Esterreste der jeweiligen Formylvaleriansäureester identisch sind, dadurch gekennzeichnet, daß man die 3- oder 10 4-Formylvaleriansäureester oder deren Gemische bei einem Druck im Bereich von 2 bis 100 mbar und einer Temperatur von nicht über 150°C (gemessen als Kolonnensumpftemperatur) in einer Destillationskolonne vom 5-Formylvaleriansäureester abtrennt, und als Ester die entsprechenden Methyl- oder Ethyl-15 ester einsetzt, und wobei die Reinheit des 5-Formylvaleriansäureesters nicht kleiner als 98 % beträgt und als Verunreinigung 4-Formylvaleriansäureester in einer Menge von nicht größer als 100 ppm vorhanden ist.

 Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anstelle des Formylvaleriansäureestergemisches ein Gemisch, erhältlich aus dem Austrag einer Hydroformylierung von 4-Pentensäureester oder einem Gemisch von 2-, 3- und/oder

- 25 4-Pentensäureestern, bestehend aus
 - (a) einem Formylvaleriansäureestergemisch,
 - (b) den oder dem eingesetzten Pentensäureester(n),
 - (c) Valeriansäureester,
- 30 (d) Hochsiedern und
 - (e) Leichtsiedern

einsetzt und

- 35 (1) zunächst Leichtsieder, den oder die Pentensäureester und Valeriansäureester bei einem Druck im Bereich von 10 bis 300 mbar und Sumpftemperaturen im Bereich von nicht größer als 150°C destillativ in einer ersten Destillationskolonne (Leichtsiederkolonne) über Kopf abtrennt,
- 40 (2) den verbleibenden Sumpf einer weiteren Destillationskolonne (Isomerenkolonne) zuführt und bei einem Druck im Bereich von 2 bis 100 mbar und Sumpftemperaturen im Bereich von nicht größer als 150°C über Kopf 3- und/oder 4-Formylvaleriansäureester abtrennt und

13

(3) den verbleibenden Sumpf einer weiteren Destillationskolonne (Reinkolonne) zuführt und bei einem Druck im Bereich von 1 bis 20 mbar und Sumpftemperaturen im Bereich von nicht größer als 150°C über Kopf 5-Formylvaleriansäureester abtrennt.

Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verfahrensschritte in Gegenwart von möglichst wenig Sauerstoff, bevorzugt unter Sauerstoffausschluß, durchführt.

15

10

5

20

25

30

35

40



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int onal Application No PCT/EP 96/03290

A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C07C67/54 C07C69/716		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classi	fication and IPC	<u> </u>
	SEARCHED		
Minimum de IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classificate CO7C	ion symbols)	
Documentat	oon searched other than minimum documentation to the extent that :	such documents are included in the fields sea	urched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data has	se and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re-	elevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 295 551 (BASF AG) 21 Decer cited in the application see column 4, line 25 - line 49 see column 10, line 23 - line 35	mber 1988	1
Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in	n annex.
'A' docum consider filing 'L' docum which citatic 'O' docum other 'P' docum	nent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance of document but published on or after the international date nent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means nent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	"T" later document published after the inter or priority date and not in conflict wit cited to understand the principle or the invention "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an involve and involve an involve and in	h the application but cory underlying the claimed invention be considered to cument is taken alone daimed invention ventive step when the one other such docu- is to a person skilled
	e actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	arch report
1	ll November 1996	19	9.11.96
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo rd,	Kinzinger, J	



INTERNATIONAL SEARCH REPORT



Inter anal Application No PCT/EP 96/03290

Information on patent family members

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		· Publication date
EP-A-295551	21-12-88	DE-A- DE-A- ES-T- JP-A- US-A-	3719936 3880208 2042647 1019039 4931590	29-12-88 19-05-93 16-12-93 23-01-89 05-06-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03290

A. KLASSII IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07C67/54 C07C69/716		
Nach der Int	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte IPK 6	er Mindestprüßtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol CO7C	e)	
Recherchiert	e aber nicht zum Mindestprüßtoff gehörende Veröffentlichungen, sow	eit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während der	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	me der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,O 295 551 (BASF AG) 21.Dezembin der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 4, Zeile 25 - Zeile 4 siehe Spalte 10, Zeile 23 - Zeile	1 9	1
LL entr	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie T Spätere Veröffentlichung, die nach de	m internationalen Anmeidedatum
"A" Veröf aber! "E" älteres Anno. "L" Veröf schen ander soll c ausge "O" Veröf eine "P" Veröf dem	fentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist is Dohument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist fentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft ermen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ein im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden inder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (weiführt) Jentiting, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	oder dem Priontatsdatum veröffendte Anmeldung meht kollidiert, sondern i Erfindung zugrundeltegenden Prinzip Theorie angegeben ist 'X' Veröffentlichung von besonderer Bed kann allein aufgrund dieser Veröffent erfinderischer Tätigkeit beruhend bet 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bed kann micht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung m Veröffentlichung nieser Kategone i diese Verbindung für einen Fachman '&' Veröffentlichung, die Mitglied dersell Absendedatum des internationalen R	nur zum Verständnis des der soder der ihr zugrundeliegenden soder der ihr zugrundeliegenden eutung; die beanspruchte Erfindung lichung meht als neu oder auf achtet werden eutung; die beanspruchte Erfindung gleit beruhend betrachtet at einer oder mehreren anderen naheliegend ist ben Patentfarmlie ist echerchenbenchts
	11.November 1996		
Name und	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (-31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Bevollmächtigter Bediensteter Kinzinger, J	
1	E-m 4 - 31 700 340 3016	1	



Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentsamilie gehören

Inte anales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03290

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der	Mitglied(er) der		Datum der
	Veröffendichung	Patentfamilie		Veröffendichung
EP-A-295551	21-12-88	DE-A- DE-A- ES-T- JP-A- US-A-	3719936 3880208 2042647 1019039 4931590	29-12-88 19-05-93 16-12-93 23-01-89 05-06-90